



Список литературы

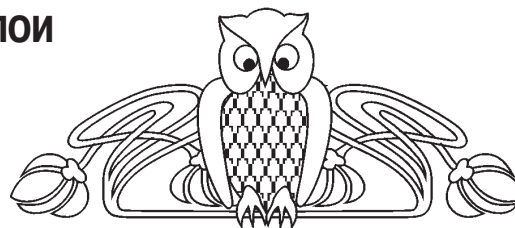
1. Huang Z.-M., Zhang Y.-Z., Kotaki M., Ramakrishna S. A review on polymer nanofibers by electrospinning and their applications in nanocomposites // *Composites Science and Technology*. 2003. Vol. 63. P. 2223–2253.
2. Ondarcuhu T., Joachim C. Drawing a single nanofibre over hundreds of microns // *Europhys Lett*. 1998. Vol. 42, № 2. P. 215–220.
3. Feng L., Li S., Li H., Zhai J., Song Y., Jiang L., Zhu D. Super-Hydrophobic Surface of Aligned Polyacrylonitrile Nanofibers // *Angew Chem. Intern. Ed. Engl.* 2002. Vol. 41, № 7. P. 1221–1223.
4. Martin C. R. Membrane-based synthesis of nanomaterials // *Chem. Mater*. 1996. Vol. 8. P. 1739–1746.
5. Ma P. X., Zhang R. Synthetic nano-scale fibrous extracellular matrix // *J. Biomed Mat. Res*. 1999. Vol. 46. P. 60–72.
6. Liu G. J., Ding J. F., Qiao L. J., Guo A., Dymov B. P., Gleeson J. T., Hashimoto T., Saijo K. Polystyrene-block-poly (2-cinnamoyl ethyl methacrylate) nanofibers-Preparation, characterization, and liquid crystalline properties // *Chem-A European J*. 1999. Vol. 5. P. 2740–2749.
7. Bognitzki M., Czado W., Frese T., Schaper A., Hellwig M., Steinhart M., Greiner A., Wendorff J. H. Nanostructured Fibers via Electrospinning // *Advanced Materials*. 2001. Vol. 13, № 1. P. 70–72.
8. Deitzel J. M., Kleinmeyer J., Hirvonen J. K. Controlled deposition of electrospun poly(ethylene oxide) fibers // *Polymer*. 2001. Vol. 42. P. 8163–8170.
9. Fong H., Reneker D. H. Electrospinning and formation of nanofibers // *Structure formation in polymeric fibers / ed. D. R. Salem. Munich : Hanser, 2001. P. 225–246.*
10. Reneker D. H., Yarin A. L. Electrospinning jets and polymer nanofibers // *Polymer*. 2008. Vol. 49. P. 2387–2425.
11. Svenskaya Yu. I. Nanoparticles, nanostructured coatings and microcontainers : technology, properties, applications // *Proc. of III Intern. Workshop. Saratov, 2011.*
12. Volodkin D. V., Petrov A. I., Prevot M., Sukhorukov G. B. Matrix polyelectrolyte microcapsules : New system for macromolecule encapsulation // *Langmuir*. 2004. Vol. 20. P. 3398–3406.

УДК 538.9; 544.7

НАНОКОМПОЗИТНЫЕ ЛЕНГМЮРОВСКИЕ СЛОИ НА ОСНОВЕ МОЛЕКУЛЯРНЫХ ЩЕТОК

С. А. Климова, О. А. Иноземцева, С. В. Герман,
Т. С. Скосырева, А. Д. Пеганов

Саратовский государственный университет
E-mail: klimovasa@info.sgu.ru



Представлено описание современного состояния исследований в области формирования наноструктурированных композитных материалов на основе полимеров, а именно молекулярных щеток. Проведенные в работе экспериментальные исследования позволяют заключить, что эффективное включение наночастиц магнетита в монослой браш-полимера с разной длиной боковых цепей происходит в случае гидрофобных наночастиц магнетита при одновременном нанесении аликвоты полимера и наночастиц на поверхность водной субфазы по технологии Ленгмюра–Блоджетт. **Ключевые слова:** технология Ленгмюра–Блоджетт, браш-полимер, гидрофобные и гидрофильные наночастицы магнетита.

Nanocomposite Langmuir Layers Based on Molecular Brushes

S. A. Klimova, O. A. Inozemtseva, S. V. German,
T. S. Scosyeva, A. D. Peganov

The current state of producing of nanostructured composite materials based on polymers like molecular brushes was described. Experimental results established that using hydrophobic nanoparticles allows to effectively integrate the nanoparticles into the brush polymer monolayer with different length of the side chains. In this case for composite monolayer formation we need to spread an aliquot of the polymer and nanoparticles simultaneously on the surface of the water subphase using Langmuir–Blodgett technique.

Key words: Langmuir–Blodgett technique, brush-polymer, hydrophobic and hydrophilic nanoparticles of magnetite.

Одним из наиболее перспективных компонентов для формирования различных поверхностных слоев, обладающих чувствительным откликом на изменение внешних условий, являются привитые сополимеры (браш-полимеры) благодаря своей сложной архитектуре. Природа боковых цепей в структуре этих полимеров позволяет придавать им различные практически важные свойства (растворимость в широком ряду растворителей, полиэлектролитные свойства, нелинейные оптические свойства, термо- и pH-чувствительность и др.), что привело к созданию так называемых «умных» полимеров, изменяющих конформацию при изменении внешних условий [1–3].

Функциональные покрытия на основе браш-полимеров, чувствительные к различным факторам (электромагнитное излучение, pH, температура и др.), получают с использованием подходов физической адсорбции, хемосорбции



с образованием ковалентных связей между полимером и поверхностью, *in situ* полимеризации мономеров на поверхности. По сравнению с указанными подходами технология Ленгмюра–Блоджетт (ЛБ) позволяет в значительно лучшей степени контролировать внутреннюю структуру осажденного слоя и обеспечивает воспроизводимую толщину покрытия [4]. Так, например, были получены и исследованы монослои и покрытия на основе различных сополимеров, обладающих полиэлектролитными свойствами [5,6]. Однако, с другой стороны, формирование нанокомпозитов на основе браш-полимеров и наночастиц очень актуально благодаря функциональности подобных нанокомпозитов [7]. Свойства привитых сополимеров на поверхности или границе раздела, а также их взаимодействие с коллоидными системами были подробно рассмотрены в обзоре [8].

Существуют два основных подхода к реализации данных систем, которые заключаются в: 1) инкорпорировании наночастиц в слой полимера, включая синтез наночастиц непосредственно в матрице браш-полимера [9]; 2) поверхностной модификации наночастиц браш-полимером для придания новых функциональных свойств [10]. Кроме того, авторами статьи [11] были рассмотрены различные подходы к инкапсуляции магнитных коллоидов в функциональную полимерную оболочку.

На примере гидрофобных наночастиц магнетита, поверхность которых была модифицирована браш-полимером, были исследованы процессы самоорганизации и показано, что структура полимера оказывает влияние на вид организованных наноструктур [12]. Авторами статьи [13] было показано, что поведение наночастиц магнетита, функционализированных браш-полимером, на границе раздела воздух/вода существенно изменяется в точках ниже и выше критической температуры растворения благодаря конформационным изменениям макромолекул сополимера вследствие изменения температуры или ионной силы водной субфазы.

Для формирования тонких наноразмерных пленок на основе неорганических наноматериалов, а также гибридных структур органической и неорганической природы применяют множество подходов [14]. Технология ЛБ успешно использовалась для получения различных наночастиц полупроводниковых материалов [15] и ферроэлектриков [16]. Металлосодержащие наночастицы в пленках Ленгмюра–Блоджетт [17] являются еще одним типом перспективных материалов с нео-

бычной архитектурой. Для получения регулярных ансамблей по типу организованных в мультислоях пленок Ленгмюра–Блоджетт используют электростатические взаимодействия между заряженными наночастицами, диспергированными в субфазе и заряженными монослоями на поверхности воды [18, 19].

В случае нанокомпозитных систем условия получения (технология), режимы и характер внешних воздействий существенно влияют на конформацию молекул полимера и состав нанообъектов, толщину и шероховатость покрытия в целом [20].

В данной работе исследована возможность создания нанокомпозитных слоев на основе браш-полимера и наночастиц магнетита с использованием двух подходов:

1) адсорбции наночастиц из водной субфазы в монослой (для гидрофильных наночастиц);

2) включением наночастиц в монослой при совместном нанесении с полимером на поверхность водной субфазы (для гидрофобных наночастиц магнетита). В данном случае использование браш-полимера позволяет управляемо изменять конформацию и обеспечивать функциональность и чувствительность к изменению внешних воздействий. А присутствие наночастиц магнетита в монослое не только придает композиту на основе браш-полимера электрофизические и магнитные свойства, но и является элементом, посредством которого планируется управляемо воздействовать на конформацию браш-полимера, а следовательно, на структуру и свойства самого покрытия.

В результате проведенного исследования было показано, что эффективное включение наночастиц магнетита в монослой браш-полимера происходит в случае гидрофобных наночастиц при одновременном нанесении аликвоты полимера и наночастиц на поверхность водной субфазы.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 12-02-31533-мол-а).

Список литературы

1. *Advincula R. C., Brittain W. J., Caster K. C., Ruhe J.* Polymer Brushes. Synthesis, Characterization, Applications. Wiley-VCH ; Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, 2004. 471 с.
2. *Leea H., Pietrasik J., Sheikoc S. S., Matyjaszewskid K.* Stimuli-responsive molecular brushes // *Progress in Polymer Science.* 2010. Vol. 35. P. 24–44.
3. *Kumar S., Dory Y. L., Lepage M., Zhao Y.* Surface-Grafted Stimuli-Responsive Block Copolymer Brushes for the Thermo-, Photo- and pH-Sensitive Release of



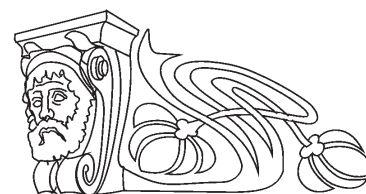
1. Dye Molecules // *Macromolecules*. 2011. Vol. 44, № 18. P. 7385–7393.
4. Арсланов В. В. Полимерные монослои и пленки Ленгмюра–Блоджетт. Влияние химической структуры полимера и внешних условий на формирование и свойства организованных планарных ансамблей // *Успехи химии*. 1994. Т. 63. С. 3–42.
5. Ahrens H., Förster S., Helm C. A. Polyelectrolyte Brushes Grafted to the Air/Water Interface // *Macromolecules*. 1997. Vol. 30. P. 8447–8452.
6. Ahrens H., Papastavrou G., Helm C. A. Characterizing the phases of Langmuir monolayers of cylindrical brushes with x-ray reflectivity and diffraction // *J. Phys. Condens. Matter*. 2005. Vol. 17. P. 685–701.
7. Luzinov I., Minko S., Tsukruk V. V. Responsive brush layers : from tailored gradients to reversibly assembled Nanoparticles // *Soft Matter*. 2008. Vol. 4. P. 714–725.
8. Currie E. P. K., Norde W., Cohen M. A. Stuart Tethered polymer chains : surface chemistry and their impact on colloidal and surface properties // *Advances in Colloid and Interface Science*. 2003. Vol. 100–102. P. 205–265.
9. Liu Z., Pappacena K., Cerise J., Kim J., Durning C. J., O'Shaughnessy B., Levicky R. Organization of Nanoparticles on Soft Polymer Surfaces // *Nano Lett*. 2002. Vol. 2, № 3. P. 219–224.
10. Zhao B., Zhu L. Mixed Polymer Brush-Grafted Particles : A New Class of Environmentally Responsive Nanostructured Materials // *Macromolecules*. 2009. Vol. 42, № 24. P. 9369–9383.
11. Pyun J. Nanocomposite Materials from Functional Polymers and Magnetic Colloids // *Polymer Reviews*. 2007. Vol. 47. P. 231–263.
12. Jiao Y., Akcora P. Assembly of Polymer-Grafted Magnetic Nanoparticles in Polymer Melts // *Macromolecules*. 2012. Vol. 45, № 8. P. 3463–3470.
13. Stefaniu C., Chanana M., Ahrens H., Wang D., Brezesinski G., Moehwald H. Conformational induced behavior of copolymer-capped magnetite nanoparticles at the air/water interface // *Soft. Matter*. 2011. Vol. 7. P. 4267–4275.
14. Manne S., Aksay I. A. Thin films and nanolaminates incorporating organic/inorganic interfaces // *Current Opinion in Solid State & Materials Science*. 1997. Vol. 2. P. 358–364.
15. Tian Y., Fendler J. H. Langmuir–Blodgett film formation from fluorescence-activated, surfactant-capped, size-selected CdS nanoparticles spread on water surfaces // *Chem. Mater*. 1996. Vol. 8. P. 969–974.
16. Kotov N. A., Zavala G., Fendler J. H. Langmuir–Blodgett films prepared from ferroelectric lead zirconium titanate particles // *J. Phys. Chem*. 1995. Vol. 99. P. 12375–12378.
17. Fendler J. H. Nanoparticles at air/water interfaces // *Curr. Opin. Colloid Interface Science*. 1996. Vol. 1. P. 202–207.
18. Shin H., Collins R. J., De Guire M. R., Heuera A. H., Sukenik C.N. Synthesis and characterization of TiO₂ thin films on organic self-assembled monolayers. Part I. Film formation from aqueous solutions // *J. Mater. Res*. 1995. Vol. 10, iss. 3. P. 692–698.
19. Liu Y., Wang A., Claus R. J. Molecular Self-Assembly of TiO₂ / Polymer Nanocomposite Films // *Phys. Chem. B*. 1997. Vol. 101, № 8. P. 1385–1388.
20. Minko S. Responsive Polymer Brushes // *J. Macromolecular Science. Part C : Polymer Reviews*. 2006. Vol. 46. P. 397–420.

УДК 620.3

ВНУТРЕННИЕ И ВНЕШНИЕ ЭЛЕКТРОСТАТИЧЕСКИЕ ПОЛЯ КАК ФАКТОРЫ ФОРМИРОВАНИЯ ПОКРЫТИЯ ИЗ ПОЛИЭЛЕКТРОЛИТНЫХ МОЛЕКУЛ

С. В. Стецюра, М. С. Буланов, И. В. Маляр

Саратовский государственный университет
E-mail: stetsyurasv@mail.ru



Проведен обзор отечественных и зарубежных научных статей, посвященных созданию гибридных структур и наиболее распространенным методам влияния на структуру, состав и свойства органических покрытий. Показано, что классификация методов воздействия и модификации на химические и физические методы достаточно условна и во многом объясняется электрическими взаимодействиями, возникающими как при приложении внешних электрических полей, так и на уровне молекул и их фрагментов, т.е. на уровне внутренних электрических полей, существующих в полиэлектrolитном растворе и на границах фаз. На примерах показана эффективность применения комплексных методов модификации потенциала поверхности и перспективы их применения.

Ключевые слова: технология гибридных структур, органические структурированные слои, потенциал поверхности, химические и физические факторы, внешние и внутренние электрические поля, полиэлектrolиты.

The Impact of External and Internal Electrostatic Fields on Formation of Polyelectrolyte Molecules Coatings

S. V. Stetsyura, M. S. Bulanov, I. V. Malyar

The review of scientific articles devoted to preparation of hybrid structures and widespread methods of impact on structure, composition